

Исследование золотых нанотрубок хиральностей (4,3) и (5,3) в модели Хаббарда

© Г.И. Миронов, Е.Р. Филиппова

Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, Россия

E-mail: 31aisha1986@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

В рамках модели Хаббарда при произвольных величинах кулоновского взаимодействия и электронной концентрации исследованы квантовые системы золотых нанотрубок хиральностей (4,3) и (5,3). Вычислены антикоммутирующие функции Грина, корреляционные функции наносистем, энергетические спектры и энергии основного состояния, ионизации и средства к электрону. На основании полученных данных проведен сравнительный анализ наносистем.

1. Введение

В новом поколении электроники нанотрубки и нанопроволоки являются важными составляющими при конструировании электронных устройств. Значительное внимание в последние годы уделяется материалам на основе наночастиц золота, которые находят применение в различных областях науки и техники. Золотые нанопровода независимо от геометрической конфигурации являются проводниками. Прочные металлические провода имеют огромное значение для изготовления наноэлектронных схем.

Недавно золотые нанопроволоки винтового типа были синтезированы при температуре 150 К [1]. Эти однослойные трубчатые структуры образованы истончением золотой фольги электронным пучком. Доказательство того факта, что полученная структура является трубкой, а не стержнем, было получено на ультравысоковакуумном электронном микроскопе высокого разрешения.

Золотой нанопровод с малым диаметром, сохраняющий только одну оболочку [2], называется одностенной золотой нанотрубкой (SWGТ). Диаметр полученной нанотрубки составлял около 0.4 нм, а протяженность — 11 нм. Такие нанотрубки характеризуются набором из двух чисел, например (5,3), которые используются для указания их хиральности.

В работе [3] сообщается, что SWGT (5,3) является надежной наноструктурой, способной переносить большие удлинения без изменения ее проводимости. Нанотрубки должны быть перспективными компонентами для построения различных наноэлектронных схем для дальнейшего применения в нанотехнологии и технике.

В настоящей работе исследованы одностенные золотые нанотрубки хиральностей (4,3) и (5,3) в модели Хаббарда [4], состоящие из $N = 20, 40$ атомов золота (рис. 1).

Вычислены и исследованы функции Грина, термодинамические средние наносистем, энергетические спектры и энергии основного состояния в рамках этой модели в приближении статических флуктуаций [5].

2. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (4,3) из двадцати атомов

Гамильтониан для модели Au₂₀ в виде нанотрубки (рис. 1, а), можно записать

$$\hat{H} = \varepsilon \sum_{i=1}^{20} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + B \sum_{i \neq j, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i=1}^{20} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1)$$

где ε — собственная энергия электрона, B — интеграл переноса электрона с одного узла на другой, U — энергия кулоновского отталкивания электронов на одном узле, $n_{i\uparrow} = a_{i\uparrow}^+ a_{i\uparrow}$ — оператор числа частиц, $a_{i\uparrow}^+$ и $a_{i\uparrow}$ — операторы рождения и уничтожения частиц.

Введя представление Гейзенберга для операторов рождения частиц $a_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(\hat{H}\tau) a_{i\sigma}^+(0) \exp(-\hat{H}\tau)$ (\hat{H} — гамильтониан 1), величина τ — мнимое время: $\tau = it$) можно получить систему из двадцати дифференциальных уравнений для двадцати неизвестных операторов

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} a_{1\sigma}^+(\tau) = (\varepsilon + U \langle n_{1\bar{\sigma}} \rangle) a_{1\sigma}^+(\tau) + B(a_{2\sigma}^+ + a_{4\sigma}^+ + a_{5\sigma}^+) + U \Delta n_{i\bar{\sigma}} a_{1\sigma}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\sigma}^+(\tau) = (\varepsilon + U \langle n_{2\bar{\sigma}} \rangle) a_{2\sigma}^+(\tau) + B(a_{1\sigma}^+ + a_{3\sigma}^+ + a_{5\sigma}^+ + a_{6\sigma}^+) + U \Delta n_{2\bar{\sigma}} a_{2\sigma}^+(\tau), \\ \dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{20\sigma}^+(\tau) = (\varepsilon + U \langle n_{20\bar{\sigma}} \rangle) a_{20\sigma}^+(\tau) + B(a_{16\sigma}^+ + a_{17\sigma}^+ + a_{19\sigma}^+) + U \Delta n_{20\bar{\sigma}} a_{20\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (2)$$

Решив систему дифференциальных уравнений в приближении статических флуктуаций, получим следующее выражение для **фурье-образа** антикоммутирующей

функции Грина:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{0.001 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.6B} + \frac{0.001(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.6B} \right. \\ & + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.2B} + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.2B} + \frac{0.05 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + B} \\ & + \frac{0.05(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + B} + \frac{0.03 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 0.2B} + \frac{0.03(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 0.2B} \\ & + \frac{0.02 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 0.5B} + \frac{0.02(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 0.5B} + \frac{0.07 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 1.3B} \\ & + \frac{0.07(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 1.3B} + \frac{0.001 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 2B} + \frac{0.001(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 2B} \\ & + \frac{0.02 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 4.2B} + \frac{0.02(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 4.2B} + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.6B} \\ & + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.6B} + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.3B} + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.3B} \\ & + \frac{0.06 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 1.3B} + \frac{0.06(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 1.3B} + \frac{0.005 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 5.5B} \\ & + \frac{0.005(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 5.5B} + \frac{0.02 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + B} + \frac{0.02(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + B} \\ & + \frac{0.07 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 0.2B} + \frac{0.07(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 0.2B} + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + B} \\ & + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - B} + \frac{0.003 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 2B} + \frac{0.003(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 2B} \\ & \left. + \frac{0.05 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 2.5B} + \frac{0.05(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 2.5B} + \frac{0.6 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2B} \right. \\ & \left. + \frac{0.06(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2B} \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

Полюса функции Грина (3) определяют энергетический спектр наносистемы; приведенной на рис. 2, нижняя и верхняя хаббардовские „подзоны“ состоят из восемнадцати уровней.

Из анализа энергетического спектра следует, что при значениях параметров $U = 8 \text{ eV}$, $B = -1 \text{ eV}$ ширины нижней и верхней подзон равны $D = 8.12 \text{ eV}$.

С помощью флуктуационно-диссипационной теоремы из (3) можно получить корреляционную функцию $\langle n_{1\uparrow} \rangle$, аналогичным образом находится $\langle n_{1\downarrow} \rangle$. Вычисления всех этих функций, описывающих поведение квантовой системы, позволяют определить энергию основного состояния

$$\begin{aligned} E_0 = & 2\varepsilon \sum_{i=1}^{10} (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle) + 8B (\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle \\ & + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{2\uparrow}^+ a_{3\uparrow} \rangle + 4 \langle a_{2\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{3\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle \\ & + 3 \langle a_{4\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + 14 \langle a_{5\uparrow}^+ a_{6\uparrow} \rangle) + 2U \sum_{i=1}^{10} \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle. \quad (4) \end{aligned}$$

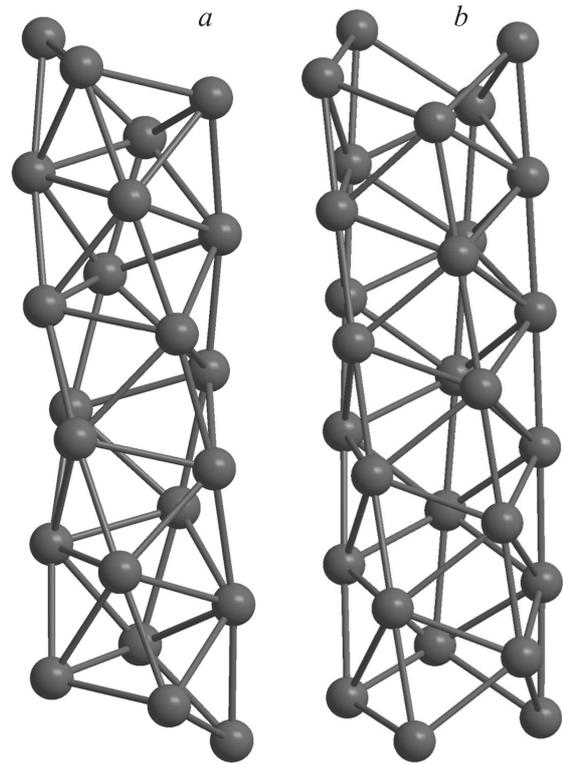


Рис. 1. Геометрические структуры SWGT различной хиральности. *a* — (4,3), *b* — (5,3).

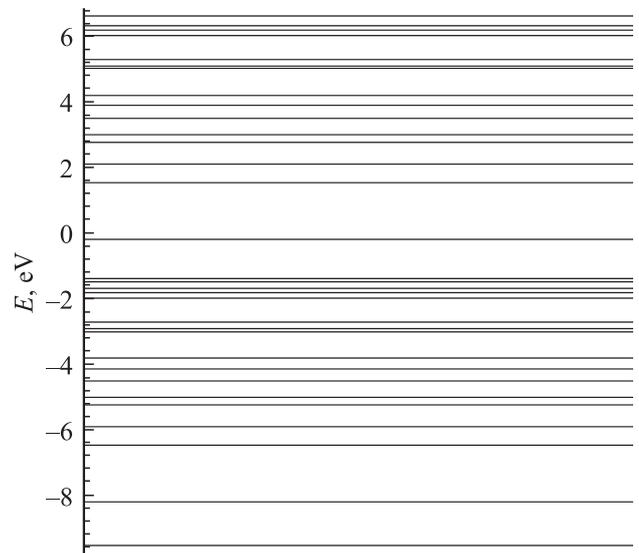


Рис. 2. Энергетический спектр SWGT из $N = 20$ атомов золота при $U = 8 \text{ eV}$, $B = -1 \text{ eV}$, $\varepsilon = -U/2$.

Решив уравнение на химический потенциал, можно получить, что для SWGT (4,3) из двадцати атомов зависимость числа электронов в наносистеме $N(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{20} (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle)$ будет иметь вид, представленный на рис. 3.

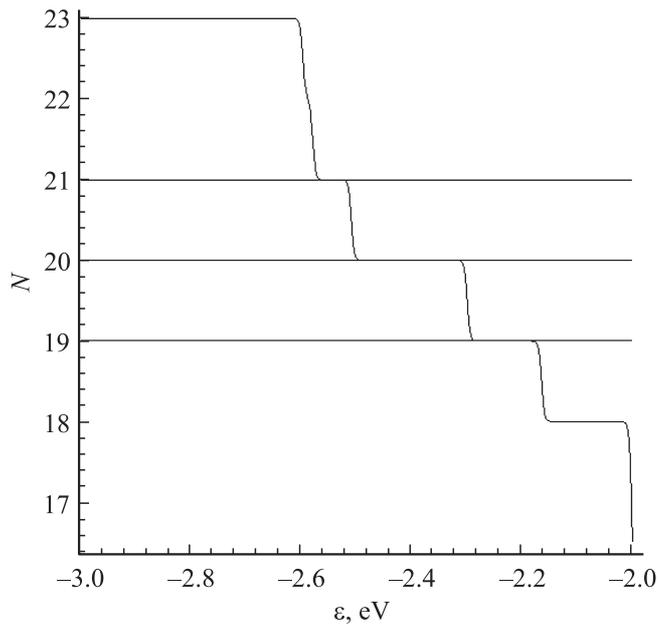


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов от величины собственной энергии при $U = 8 \text{ eV}$, $\beta = 200 \text{ eV}$ ($\beta = 1/kT$).

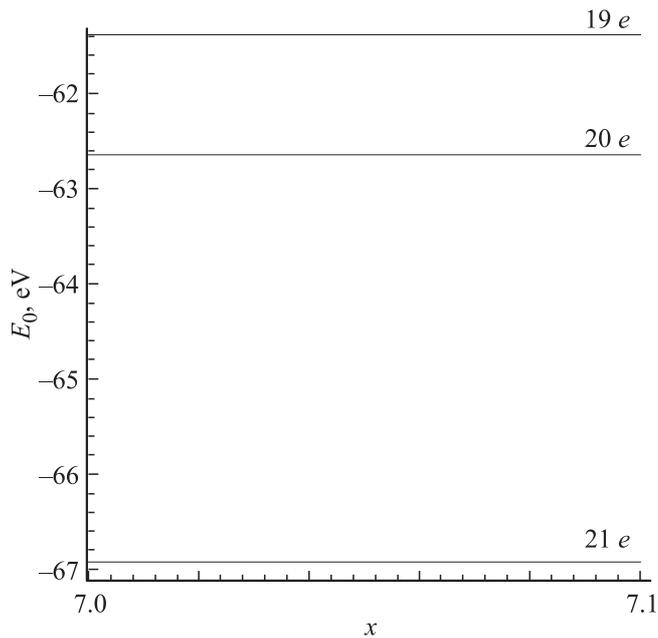


Рис. 4. Энергия основного состояния SWGT (4,3) для наносистем Au_{20}^+ (19 электронов), Au_{20} (20 электронов) и Au_{20}^- (21 электрон) при $U/|B| = 8$.

Определив из этого графика значения для собственной энергии электрона ϵ , можно вычислить энергию основного состояния E_0 энергию ионизации E_I и энергию сродства к электрону E_A . Подставляя полученные значения ϵ в выражение (4), получим энергии основного состояния для нейтральной (Au_{20}) и электрически заряженных (Au_{20}^+ и Au_{20}^-) нанотрубок (рис. 4).

Из рисунка следует, что при $U = 8 \text{ eV}$ для золотой нанотрубки с $N = 20$ атомами $E_I = 1.28 \text{ eV}$, $E_A = 4.27 \text{ eV}$. При других значениях кулоновского отталкивания получим другие значения энергий ионизации и сродства к электрону.

3. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (4,3) из сорока атомов

Гамильтониан наносистемы для Au_{40} имеет тот же вид, что и выражение (1), за исключением количества атомов в системе. Принцип дальнейших расчетов подобен таковому для Au_{20} , поэтому будем рассматривать лишь конечные результаты.

На рис. 5 приведен энергетический спектр для SWGT из $N = 40$ атомов золота.

При используемых значениях параметров системы нижняя и верхняя хаббардовские „подзоны“, как видно из рисунка, не разделены, поэтому система находится в проводящем состоянии. Эти подзоны состоят из сорока уровней, ширина каждой из них составляет $D = 8.55 \text{ eV}$.

Среднее значение энергии нанокластера будет выражаться следующим образом:

$$E_0 = 2\epsilon \sum_{i=1}^{20} (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle) + 8B(\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{2\uparrow}^+ a_{3\uparrow} \rangle + 4\langle a_{2\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{3\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle + 3\langle a_{4\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + 44\langle a_{5\uparrow}^+ a_{6\uparrow} \rangle) + 2U \sum_{i=1}^{20} \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle. \quad (5)$$

Энергии основного состояния для нейтральной Au_{40} и электрически заряженных нанотрубок Au_{40}^+ , Au_{40}^- показаны на рис. 6.

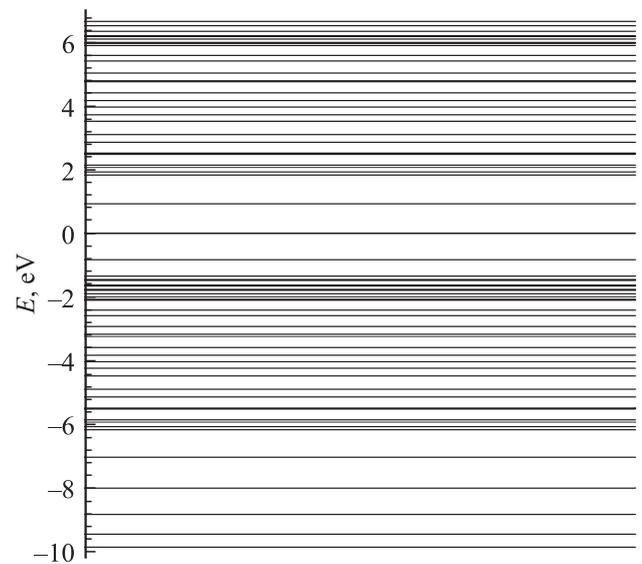


Рис. 5. Энергетический спектр SWGT (4,3) из $N = 40$ атомов золота при $U = 8 \text{ eV}$, $B = -1 \text{ eV}$, $\epsilon = -U/2$.

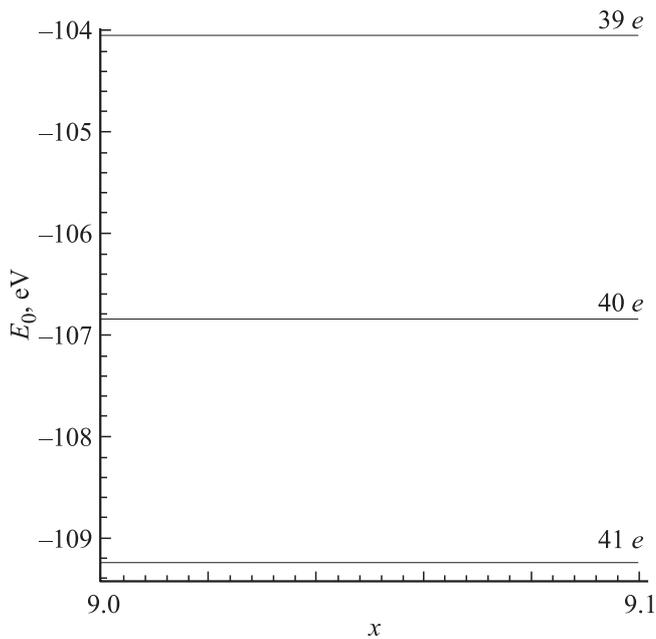


Рис. 6. Энергия основного состояния SWGT (4,3) для наносистем Au₄₀⁺ (39 электронов), Au₄₀ (40 электронов) и Au₄₀⁻ (41 электрон) при U/|B| = 8.

Присоединив к рассматриваемой наносистеме дополнительный электрон, после решения уравнения, связывающего среднее число электронов в системе с величиной химического потенциала μ (в нашем случае $\mu = -\epsilon$), мы смогли вычислить энергию сродства к электрону. Оказалось, что наносистема с лишним электроном энергетически более выгодна по сравнению с электронейтральным кластером нанотрубки. Понижение энергии основного состояния при присоединении лишнего электрона объясняется резким увеличением интенсивности перескоков электронов как в случае слабой, так и в случае сильной связи. Рассматривая электроположительный кластер, когда он лишается одного электрона, удалось вычислить энергию ионизации. При $U = 8\text{ eV}$ для золотой нанотрубки из $N = 40$ атомов золота эти энергии принимают следующие значения: $E_I = 2.78\text{ eV}$, $E_A = 2.4\text{ eV}$. Однако при увеличении или уменьшении величины кулоновского отталкивания получим другие значения для энергий ионизации и сродства. Следует отметить, что физико-химические свойства кластеров нанотрубки в основном описываются рассматриваемыми энергиями.

4. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (5,3) из двадцати атомов

Гамильтониан Хаббарда золотой нанотрубки хиральности (5,3) (рис. 1, b) имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{6}$$

где

$$\hat{H}_0 = \epsilon \sum_{i=1}^{20} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + B \sum_{i \neq j, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}),$$

$$\hat{V} = U \sum_{i=1}^{20} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}.$$

Первое слагаемое в выражении (6) \hat{H}_0 описывает поведение электронов, когда на узле нанокластера имеется один электрон и реализуются перескоки электронов с узла на узел. Гамильтониан \hat{V} описывает кулоновское отталкивание двух электронов с противоположными проекциями спинов, оказавшихся на одном узле наносистемы. Проекция спина σ принимает два значения: $\sigma = \uparrow, \downarrow$.

Фурье-образ антикоммутирующей функции Грина для первого узла, полюса которого определяют энергетический спектр наносистемы, имеет вид

$$\langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \times \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{20} x_i \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \epsilon - U - \sum_{k=1}^{20} y_k B} + \frac{\sum_{i=1}^{20} x_i (1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \epsilon - \sum_{k=1}^{20} y_k B} \right\}, \tag{7}$$

где x_i и y_k — простые числа, полученные при решении системы дифференциальных уравнений. Аналогичные выражения имеют и другие узлы наносистемы. Полюса функции Грина (7) определяют энергетический спектр системы SWGT хиральности (5,3).

Каждая хаббардовская подзона состоит из двадцати уровней энергии. Из рис. 7 видно, что эти подзоны перекрываются, т.е. система находится в проводящем состоянии.

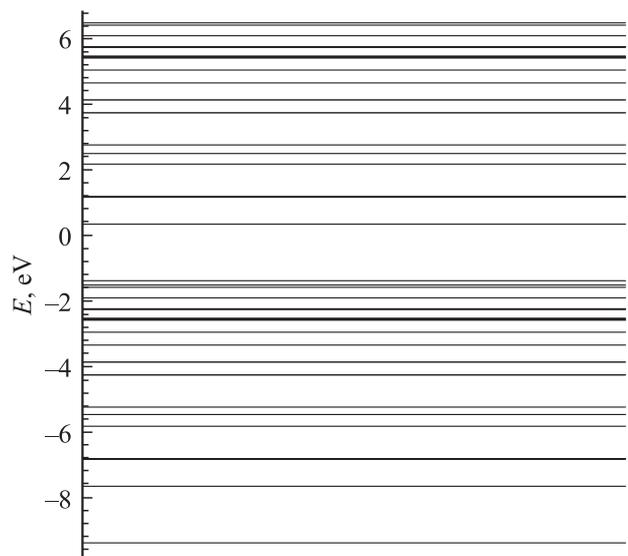


Рис. 7. Энергетический спектр SWGT (5,3) из $N = 20$ атомов золота при $U = 8\text{ eV}$, $B = -1\text{ eV}$, $\epsilon = -U/2$.

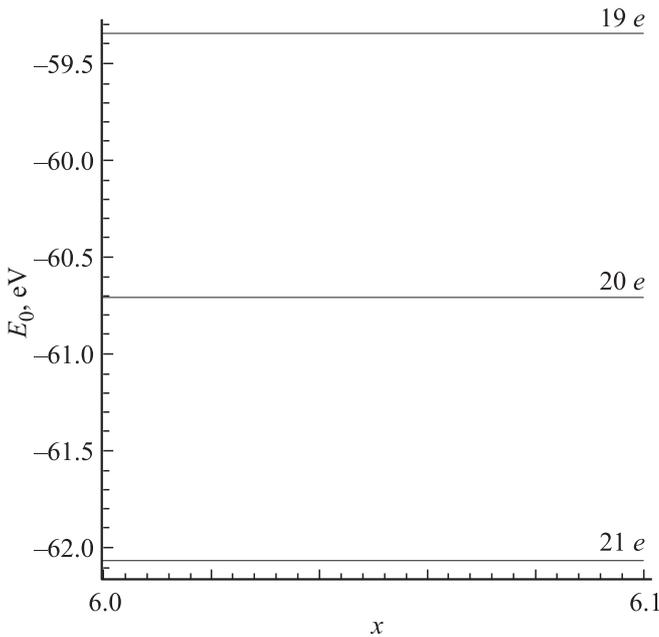


Рис. 8. Энергия основного состояния SWGT (5,3) для наносистем Au₂₀⁺ (19 электронов), Au₂₀ (20 электронов) и Au₂₀⁻ (21 электронов) при $U/|B| = 8$.

Воспользовавшись спектральной теоремой, из выражения вида (7) можно получить аналитические выражения термодинамических средних $\langle n_{i\sigma} \rangle$ вида (4) для нахождения энергии основного состояния

$$\langle n_{1\uparrow} \rangle = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{20} x_i \left[f^+ \left(\varepsilon + U + \sum_{k=1}^{20} z_k B \right) + f^+ \left(\varepsilon + \sum_{k=1}^{20} z_k B \right) \right], \quad (8)$$

где $f^+(x) = 1/[1 + \exp(x/kT)]$ — фермиевское распределение (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура).

Для нанотрубки хиральности (5,3) из двадцати атомов золота энергии основного состояния E_0 представленные на рис. 8.

Из рисунка следует, что при $U/|B| = 8$ энергии составляют $E_I = 1.35$ eV, $E_A = 1.36$ eV. Величина E_I определяет реакционную способность нанокластера, поскольку показывает способность к переносу электронов в химических реакциях. Энергия сродства к электрону характеризует способность наносистемы присоединять добавочные электроны, превращаясь в отрицательно заряженный ион.

5. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (5,3) из сорока атомов

Рассмотрим кластер нанотрубки, состоящий из сорока атомов золота. Записав уравнение движения для

операторов рождения, решив систему дифференциальных уравнений в приближении статических флуктуаций, мы вычислили антикоммутирующие функции Грина для всех узлов наносистемы аналогично (7). Энергетический спектр для SWGT из $N = 40$ атомов золота представлен на рис. 9.

При значениях параметров системы $U = 8$ eV, $B = -1$ eV, $\varepsilon = -U/2$ ширина подзон составляет $D = 8.54$ eV. Подзоны не разделены щелью и состоят из тридцати девяти возможных энергетических уровней.

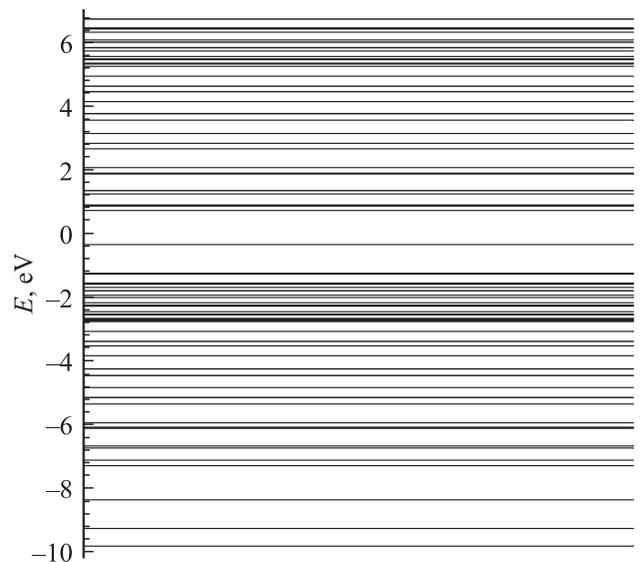


Рис. 9. Энергетический спектр SWGT (5,3) из $N = 40$ атомов золота при $U = 8$ eV, $B = -1$ eV, $\varepsilon = -U/2$.

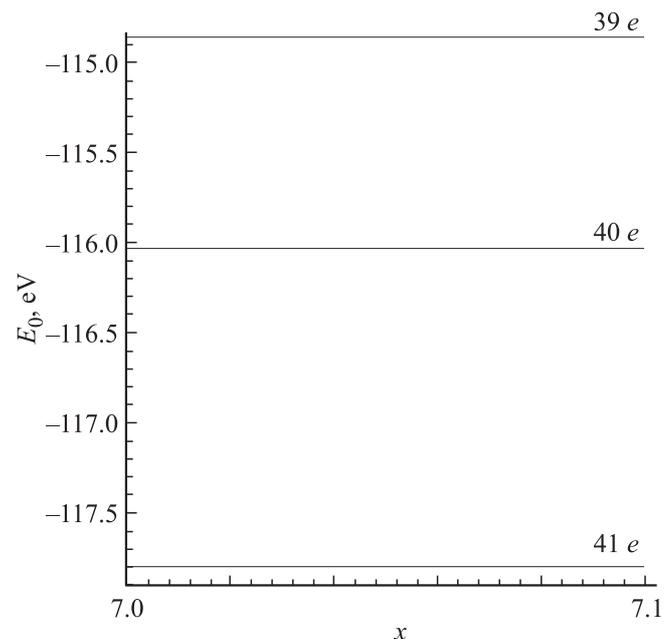


Рис. 10. Энергия основного состояния SWGT (5,3) для наносистем Au₄₀⁺ (39 электронов), Au₄₀ (40 электронов) и Au₄₀⁻ (41 электронов) при $U/|B| = 8$.

Расчетные данные экспериментов

Параметр	SWGТ (4,3)		SWGТ (5,3)	
	20	40	20	40
Количество атомов N	20	40	20	40
Ширина подзоны D , eV	8.12	8.55	7.87	8.54
Энергия ионизации E_I , eV	1.28	2.78	1.35	1.16
Энергия сродства к электрону E_A , eV	4.27	2.4	1.36	1.76

Затем с помощью **фурье-образа** антикоммутирующей функции Грина согласно флуктуационно-диссипационной теореме определяем термодинамические средние, составляем уравнение энергии основного состояния и строим графики для вычисления энергии ионизации и энергии сродства к электрону.

Из рис. 10 определяем, что при $U = 8$ eV для SWGT (5,3) из $N = 40$ атомов золота энергия ионизации равна $E_I = 1.16$ eV, а энергия сродства к электрону $E_A = 1.76$ eV. Изменяя значения U и B , можно получить другие величины энергий.

6. Заключение

Энергетические спектры, изображенные на рис. 2, 5, 7 и 9, свидетельствуют о том, что верхние и нижние хаббардовские подзоны не разделены энергетической щелью, при увеличении длины нанотрубки их ширина увеличивается (см. таблицу).

Сравнивая ширины подзон D у исследуемых нанотрубок, можно отметить, что SWGT (5,3) имеет меньшие значения. Таким образом, ширина подзон зависит от хиральности нанотрубки.

Теперь перейдем к рассмотрению энергий, которые являются основными характеристиками системы. Для SWGT (4,3) и (5,3) при $U/|B| = 8$ энергия ионизации уменьшается с ростом нанотрубки, а энергия сродства, наоборот, увеличивается. Такое сочетание высокого, положительного по значению энергии сродства к электрону и относительно низкой энергии ионизации — явление редкое как в химии, так и в физике. Оно указывает на то, что SWGT могут одновременно быть как донорами, так и акцепторами электронов в химических процессах.

Полученные результаты позволяют в некоторой степени понять, почему инертный металл Au в масштабе наноуровня начинает проявлять каталитические свойства.

Список литературы

- [1] Y. Oshima, A. Onga, K. Takayanagi. Phys. Rev. Lett. **91**, 205 503 (2003).
- [2] J.P.K. Doye, D.J. Wales. Cond. Mat. **11**, 38 (1997).
- [3] Y. Chih-Kai. Appl. Phys. Lett. **85**, 2923 (2004).
- [4] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. (London) A **276**, 238 (1963).
- [5] Г.И. Миронов. ФММ **102**, 6, 611 (2006).